



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JP 2004/016362

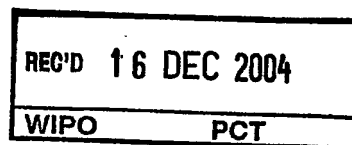
28.10.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 3 年 1 0 月 3 1 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 3 7 2 2 5 1
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 3 7 2 2 5 1]



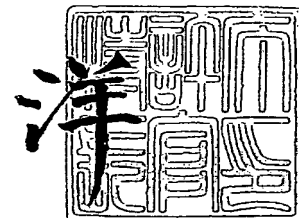
出 願 人
Applicant(s): 株式会社潤工社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 1 2 月 2 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 1 0 9 9 0 6

【書類名】 特許願
【整理番号】 P03-005
【提出日】 平成15年10月31日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C08L101/00
H01B 1/24

【発明者】
【住所又は居所】 茨城県笠間市福田 9 6 1 番地 2 0 株式会社潤工社内
【氏名】 五色 慶悟

【特許出願人】
【識別番号】 000145530
【氏名又は名称】 株式会社潤工社

【代理人】
【識別番号】 100091971
【弁理士】
【氏名又は名称】 米澤 明

【選任した代理人】
【識別番号】 100088041
【弁理士】
【氏名又は名称】 阿部 龍吉

【選任した代理人】
【識別番号】 100092495
【弁理士】
【氏名又は名称】 蛭川 昌信

【選任した代理人】
【識別番号】 100092509
【弁理士】
【氏名又は名称】 白井 博樹

【選任した代理人】
【識別番号】 100095120
【弁理士】
【氏名又は名称】 内田 亘彦

【選任した代理人】
【識別番号】 100095980
【弁理士】
【氏名又は名称】 菅井 英雄

【選任した代理人】
【識別番号】 100094787
【弁理士】
【氏名又は名称】 青木 健二

【選任した代理人】
【識別番号】 100097777
【弁理士】
【氏名又は名称】 荏澤 弘

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 014845
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1



特願 2 0 0 3 - 3 7 2 2 5 1

ページ： 2/E

【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9504950



【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

フッ素樹脂組成物において、末端基が安定化されたフッ素樹脂とカーボンナノチューブからなることを特徴とするフッ素樹脂組成物。

【請求項 2】

末端基が安定化されたフッ素樹脂がパーフルオロアルコキシアルカンポリマー、またはパーフルオロエチレンプロピレンコポリマーから選ばれることを特徴とする請求項 1 記載のフッ素樹脂組成物。

【書類名】明細書**【発明の名称】フッ素樹脂組成物****【技術分野】****【0001】**

本発明は、フッ素樹脂組成物に関し、特に優れた表面抵抗を有する導電性材料等を使用可能なフッ素樹脂組成物に関する。

【背景技術】**【0002】**

合成樹脂材料に導電性フィラーを含有させた樹脂組成物は特性を有する導電性材料として電子材料をはじめとして各種の用途において使用されている。

従来の導電性のカーボンブラックからなる導電性フィラーとしてカーボンナノチューブをフィラーとして用いることが提案されている（例えば、特許文献1）。

【0003】

カーボンナノチューブを導電性フィラーとして合成樹脂に添加した場合には、PAN系の炭素繊維を添加した場合に比べて1/3～1/4の添加量で同程度の導電性を示すことが知られている。これは、カーボンナノチューブが従来の炭素系導電性フィラーに比べて導電性が高く、アスペクト比が高いために配合した合成樹脂中にネットワーク構造を形成しやすく、また、微細で嵩密度が小さく単位重量当たりの本数が多くなることによるものと言われている。

【0004】

また、カーボン系導電性フィラーを含有する導電性材料は、各種の電子材料、電子装置、電線のシールド体等として使用された場合には、摩擦などの理由で導電性フィラーが抜け落ちると電気回路の短絡等の重大な問題を引き起こす可能性があった。

ところが、カーボンナノチューブは従来の導電性炭素材料に比べて細かい物質であって、樹脂組成物からの「浮き」がほとんど起こらず、表面状態が優れ、また、強度が大きく弾性率を有する物質なので破損による抜け落ちも少ないという特徴を有していた。

【0005】

また、カーボンナノチューブは炭素原子のみから構成されたものであり、カーボンブラックなどと異なり不純物をほとんど含有せず、成形時あるいは使用時に高温下に曝されても変化せず、また配合する合成樹脂を分解させたり、成形品からガス発生の可能性がなく、電子部品用の材料として期待されている。

【0006】

また、カーボンナノチューブをフッ素樹脂中へフィラーとして配合することも提案されている（特許文献2）。フッ素樹脂中へフィラーとしてカーボンナノチューブを配合した場合には、カーボンナノチューブの優れた性質とともに、フッ素樹脂の有する化学的安定性を併せ持ったフッ素樹脂組成物を提供可能である。

【特許文献1】特開2003-192914号公報

【特許文献2】特開2003-192914号公報

【発明の開示】**【発明が解決しようとする課題】****【0007】**

本発明は、フッ素樹脂組成物に関するものであり、フッ素樹脂に導電性フィラーとしてカーボンナノチューブを含有した組成物において、導電特性および静電気帯電特性が良好なフッ素樹脂組成物を提供することを課題とするものである。

【課題を解決するための手段】**【0008】**

本発明の課題は、フッ素樹脂組成物において、末端基が安定化されたフッ素樹脂とカーボンナノチューブからなるフッ素樹脂組成物によって解決することができる。

また、末端基が安定化されたフッ素樹脂がパーフルオロアルコキシアルカンポリマー、またはパーフルオロエチレンプロピレンポリマーである前記のフッ素樹脂組成物である

また、カーボンナノチューブが単層カーボンナノチューブ、多層カーボンナノチューブ、気相成長炭素繊維から選ばれる少なくとも一種である前記のフッ素樹脂組成物である。

【発明の効果】

【0009】

本発明のフッ素樹脂組成物は、フッ素樹脂として末端基が安定化されたフッ素樹脂を用いるとともにカーボンナノチューブを導電性フィラーとして配合した結果、少量の配合割合で大きな導電性を有し、低ノイズ、電磁波シールド材料等に有用である。更に、静電気帯電特性が良好であって、フィラーとして使用したカーボンナノチューブの抜け落ちがなく、また静電気の帯電が小さなものが得られるので高信頼性が要求される各種の電子部品材料等として極めて有用なものが得られる。

更に、必要とする導電特性が少量のカーボンナノチューブの配合で得られるため、フッ素樹脂が持つ本来の表面特性や機械特性を損なうことなく、フィラー配合による加工性の低下も小さくすることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

本発明は、カーボンナノチューブを導電性フィラーとしたフッ素樹脂組成物において、フッ素樹脂の末端基が不安定な場合、そのフッ素樹脂が加工される融点以上の高温下でカーボンナノチューブの導電性が著しく低下するのに比べ、フッ素樹脂の末端基が安定化されたものの場合、導電性の低下現象等が抑制可能であることを見出して発明をなし得たものである。

【0011】

フッ素樹脂は、耐薬品性等が他の合成樹脂に比べて優れた樹脂であり、耐薬品性が要求される分野、耐熱性が要求される分野、あるいはプラスチックからの溶出物による液体の汚染等がないことを要求される分野において広く利用されている。

特に、フルオロモノマーの重合によって製造されるフルオロポリマーは各種の形状へ成形することができるので、導電性フィラーと混練したフッ素樹脂組成物の製造には好適なものである。

フルオロモノマーの重合の際には、開始剤、連鎖移動剤等が配合されているので、これらの薬剤の作用、あるいは副反応によって、形成されるポリマーには、アミド基、カルビノール基、カルボキシル基等の化学的に不安定な末端基が形成されることが避けられなかった。

【0012】

こうした不安定な末端基は、反応する可能性があるためにフッ素樹脂の用途によっては問題となる場合もあり、高度な安定性が要求される半導体製造工程等においては、これらの不安定な末端基をフッ素ガスなどのフッ素化剤によってフッ素化処理して、末端基が安定化されたフッ素樹脂が用いられている。

【0013】

本発明は、フッ素樹脂組成物として、末端基が安定化されたフッ素樹脂にカーボンナノチューブを配合することによって導電性を付与した場合には、少量の配合でその物性を損なわずに電気伝導度、静電気帯電特性の面で優れた特性を発揮することを見出したものである。

【0014】

本発明のフッ素樹脂組成物の製造に使用することが可能な末端基を安定化したフッ素樹脂は、重合後にフッ素化剤によって末端基のフッ素化処理を行ったものであって、具体的には、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体 (FEP)、テトラフルオロエチレン-フルオロアルキルビニルエーテル共重合体 (PFA)、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体 (ETFE)、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン-ビニリデンフルオライド三元共重合体 (THV)、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVdF)、ポリクロロトリフルオロエチレン

ン (P C T F E) から選ばれる少なくとも一種を挙げることができる。

これらのなかでも、全フッ素化ポリマーが好ましく、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体 (F E P)、テトラフルオロエチレンーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体 (P F A) がより好ましい。

【0015】

また、本発明においては、末端基が安定化されたフッ素樹脂とともに、末端基が安定化されていないフッ素樹脂を配合したものであっても良い。この場合には、使用するフッ素樹脂の全質量の $1/3$ 以上が末端基が安定化されたフッ素樹脂であることが好ましく、より好ましくは全質量の $1/2$ 以上が末端基が安定化されたフッ素樹脂であることが好ましい。

【0016】

本発明のフッ素樹脂組成物に使用することが可能なカーボンナノチューブは、単層カーボンナノチューブ (S W C N T)、多層カーボンナノチューブ (M W C N T)、気相成長炭素繊維 (V G C F)、カーボンナノホーン等の導電性を有するカーボンナノ多孔体を挙げることができる。

また、カーボンナノチューブは、直径が 1 nm から 300 nm であることが好ましく、アスペクト比は 5 以上のものが好ましい。

【0017】

本発明においては、カーボンナノチューブは、組成物全体の質量を基準として、 0.1 質量%以上とすることが好ましく、 1 質量%以上とすることがより好ましいが、配合比は目的とするフッ素樹脂組成物の導電特性に応じて配合量を調整することができる。

【0018】

また、カーボンナノチューブは、フッ素樹脂に対する分散性を向上させる点から、予め樹脂混合して混練したマスターバッチとして使用しても良い。マスターバッチの形成に利用する樹脂は、最終的に製造するフッ素樹脂組成物と同一のフッ素樹脂を使用することが好ましい。

【0019】

本発明のフッ素樹脂組成物は、フッ素樹脂とカーボンナノチューブとを所定の割合で混合した後に、押出成形法、ロール成形法、射出成形法等の方法によって所望の形状に成形することができる。

以下に実施例、比較例を示し本発明を説明する。

【実施例】

【0020】

2軸押出機 (テクノベル社製 K Z W 20-25 G) のホッパーに、2台のフィーダーから各々フッ素樹脂ペレットとカーボンナノチューブを表1の重量比率になるよう供給した。2軸押出機はシリンダー温度を 330°C 、ダイ温度を 340°C に設定し、スクリー回転数 30 rpm でフッ素樹脂とカーボンナノチューブをストランド状に熔融混練押出した後に水槽で冷却した後、ペレタイザーで、直径 1.5 mm 、長さ 3 mm のペレットを作製した。

【0021】

なお、試料 5~7 はフッ素樹脂 P F A 450 H P J と 350 J のペレットを予め均一に混合して、フィーダーから供給した。また比較 3 はディスパージョンである F E P 120 J を乾燥後、アセトンで界面活性剤を洗い落とした後、単軸押出機でストランドに押し出し、ペレタイザーでペレット化して用いた。

【0022】

(導電率の測定)

導電率は 2軸押出機で混練し、得られたペレット 10 g を 350°C の熱プレスで、厚さ 0.2 mm のシート状に成形し、高抵抗率計 (三菱化学製 H I R E S T A - I P)、低抵抗率計 (三菱化学製 L O R E S T A - A P) を用いて、表面抵抗を測定し、その評価結果を表1に示す。

なお、表において比較は比較例であることを示す。

【0023】

(静電気帯電性の測定)

試料ペレット100gを静電気除去機(アズワン製 SF-1000)用いて徐電した後、ポリエチレンの袋に入れ、中を膨らませたまま口を閉じ、激しく10回ト下させ、袋の中のペレットが静電気袋壁に付着するかどうかで判定した。付着しないものを良、付着したものを不良とした。

【0024】

表1において、PFA450HPJ、PFA440HPJは、それぞれ末端基を安定化した三井・デュポンフロロケミカル社製テトラフルオロエチレン-フルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)を示し、FEP100Jは、末端基を安定化した三井・デュポンフロロケミカル社製テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)を示す。

また、PFA350J、PFA340Jは、それぞれ末端基を安定化していない三井・デュポンフロロケミカル社製テトラフルオロエチレン-フルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)を示し、FEP120Jは、末端基を安定化していない三井・デュポンフロロケミカル社製テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)を示す。

また、VGCFは昭和電工製の径が150nmの気相法炭素繊維であり、CNT20は、カーボン・ナノテク・リサーチ・インスティテュート製の径が20nmのカーボンナノチューブである。

【0025】

表1

PFA450HPJ PFA440HPJ FEP100J PFA350J PFA340J FEP120J VGCF CNT20		導電率	静電
		(Ω/\square)	特性
試料1	96	4	$>10^{13}$ 良
試料2	95	5	10^{11} 良
試料3	94	6	10^5 良
試料4	93	7	10^3 良
試料5	63	31	10^{11} 良
試料6	47	47	10^{12} 良
試料7	31	63	10^{13} 良
試料8	98	2	$>10^{13}$ 良
試料9	97	3	10^{13} 良
試料10	96	4	10^6 良
試料11		93	10^5 良
試料12	95		10^5 良
試料13	90		10^0 良
試料14	95		10^4 良
試料15	93		10^0 良
比較1		94	6 $>10^{13}$ 不
比較2			96 4 $>10^{13}$ 不
比較3			93 7 $>10^{13}$ 不
比較4		95	5 $>10^{13}$ 不
比較5		94	6 $>10^{13}$ 不
比較6			95 5 $>10^{13}$ 不

【産業上の利用可能性】

【0026】

本発明のフッ素樹脂組成物は、導電性フィラーとしてカーボンナノチューブを用いるとともに、フッ素樹脂として末端基が安定したフッ素樹脂を使用したもので、導電特性とくに



静電気帯電特性が優れたフッ素樹脂組成物を提供することができ、導電性および静電気特性等の電気的特性が優れた電気材料、電子材料の製造に利用することができる。



【書類名】 要約書

【課題】 導電性、静電気帯電特性等の電氣的な特性が優れたフッ素樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 フッ素樹脂組成物において、末端基が安定化されたフッ素樹脂とカーボンナノチューブからなるフッ素樹脂組成物。

【選択図】 なし



特願 2003-372251

出願人履歴情報

識別番号

[000145530]

1. 変更年月日

2000年 4月 7日

[変更理由]

住所変更

住 所

茨城県笠間市福田961番地20

氏 名

株式会社潤工社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☒ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.